UEBER NITRO- UND AMIDODERIVATE DES CHINOLINS.

ALCEO D'ELIA.

Ueber

Nitro- und Amidoderivate des Chinolins.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUDW MAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Alceo D'Elia
aus **Triest.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. August 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0068

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der kgl Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, vor allem dem Vorstand des org. chemischen Laboratoriums Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für das mir in jeder Hinsicht bewiesene Entgegenkommen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Es sei mir ferner gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. G. Rohde, der mir in liebenswürdigster Weise seine reiche Erfahrung bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liess, herzlichst zu danken.

I. Nitrochinoline.

Für die Nitrierung des Chinolins sind im Laufe der Zeit von verschiedenen Chemikern eine ganze Reihe von Vorschriften gegeben worden. Allgemein gründen sich dieselben auf die gleichen Principien, nur die Verhältnisse der einzelnen Reagentien und die Bedingungen sind abweichend.

Lubavin[1]) ist der erste, der mit der Nitrierung des Chinolins sich beschäftigte. Seinen Angaben nach wird Chinolin durch siedende verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte ebenfalls nicht ein; beim Erhitzen findet eine starke Entwickelung roter Dämpfe statt. Verdünnt man darauf die Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein gelber amorpher Körper aus.

Im Jahre 1874 stellte Weidel[2]) Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf Chinolin an.

Durch andauerndes Kochen des Chinolins mit rauchender Salpetersäure erhielt er eine schöne, krystallisierte Verbindung, über deren Natur er aber nichts näheres angiebt.

Königs,[3]) der sich einige Jahre später mit der Nitrierung des Chinolins beschäftigte, liess eine Lösung von (lepidinhaltigem) Chinolin in conc. Salpetersäure zu einem Gemisch aus der sechsfachen Menge rauchender Salpetersäure und der zehnfachen Menge englischer Schwefelsäure zufliessen, erhitzte auf dem Wasserbade und fällte das Nitrierungsgemisch mit Natronlauge. Neben Nitrochinolin erhielt er namentlich bei längerem Kochen eine saure Verbindung, die seiner Ansicht

---

[1]) Annalen der Ch. und Ph. B. 155. S. 312 [1870].
[2]) » » » » » B. 173. S. 76 [1874].
[3]) Ber. 12. S. 448 [1879].

nach vielleicht mit der von Weidel[1]) durch anhaltendes Kochen von Cinchonin mit rauchender Salpetersäure erhaltenen Chinolsäure identisch ist.

Nach späteren von Bedall und Fischer[2]) und von La Coste[3]) ausgeführten Untersuchungen, muss das von Königs erhaltene Nitroprodukt eine ortho-Nitroverbindung gewesen sein.

Claus u. Cramer[4]) fanden dann, dass das ortho-Nitrochinolin nicht das einzige Produkt der Nitrierung ist; je nach den Umständen entstehen vielmehr ausser ihm noch drei andere Nitroderivate, nämlich ein Mononitro- und zwei Dinitro-chinoline.

Lässt man eine Lösung von 30 gr. Chinolin in conc. Salpetersäure unter Abkühlen langsam zu einem Gemisch von 120 gr rauchender Salpetersäure und 150 gr engl. Schwefelsäure zufliessen und erhitzt dann auf dem Wasserbade 12—15 Stunden, so erhält man namentlich die beiden Mononitroverbindungen, nämlich ortho- und ana-Nitrochinolin[5]) neben α-Dinitrochinolin. Wendet man für den Nitrierungsprozess ein energischer wirkendes Nitrierungsgemisch an, oder erhitzt man unter Anwendung einer grösseren Menge des gewöhnlichen Gemisches über freiem Feuer, so wird noch ein zweites Dinitrochinolin gebildet, während ana-Nitrochinolin unter diesen Umständen gar nicht entsteht und die Menge des ortho-Nitrochinolins umso mehr abnimmt, je länger das Erhitzen fortgesetzt wird. In neuerer Zeit benutzten Claus und Setzer[6]) für die Nitrierung des Chinolins Chinolinsulfat. Dasselbe wurde in ein Gemisch von 2 T. conc. Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt und 1 T. rauchender Salpetersäure, welche bis —20° gekühlt war, eingetragen, die Lösung 24 Stunden stehen gelassen und nach dem Eingiessen in das 4—5 fache Volumen Wasser auf die gebildeten Nitrokörper verarbeitet. Man er-

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 173. S. 76 [1874].
[2]) Ber. 15. S. 683 [1882] und Ber. 14. S. 2573 [1881].
[3]) Ber. 16. S. 673 [1883].
[4]) Ber. 18. S. 1243 [1885].
[5]) Von Claus u. Cramer vorläufig als Metaderivat bezeichnet.
[6]) Journal pr. Ch. 53. S. 390 [1896]

hält so in nahezu gleichen Mengen ortho- und ana-Nitrochinolin; ausserdem kleine Mengen von Dinitrochinolin.

Eine Modifikation dieses Prozesses hat vor kurzer Zeit Meigen[1]) vorgenommen. Er lässt zu Chinolinsulfat unter beständiger Kühlung mit Eiswasser 2 T. conc. Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt und dann 1 T. rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) zutropfen. Wenn alle Salpetersäure zugegeben ist, beobachtet man in dem Kolben 2 Schichten, unten die dunkelgefärbte Chinolinsulfatlösung, darüber die hellere Salpetersäure. In dem Masse, wie beide Flüssigkeiten sich mischen, findet eine langsame Nitrierung statt. Will man die Einwirkung beschleunigen, so schüttelt man den im Wasser stehenden Kolben von Zeit zu Zeit gelinde um, ohne jedoch zunächst eine vollständige Mischung herbeizuführen. Wenn die Flüssigkeit vollständig homogen geworden ist, lässt man sie zweckmässig eine Stunde lang stehen, um die Nitrierung zu vollenden. Dann giesst man das dickflüssige Reaktionsgemisch unter Umrühren in 5 Liter kaltes Wasser und kann ohne weiteres mit conc. Ammoniak fällen, wobei man durch Zugabe von Eisstücken Sorge trägt, dass sich die Flüssigkeit nicht über Zimmertemperatur erwärmt. Bei dieser Arbeitsweise wird nach Meigen niemals Dinitrochinolin oder Harz gebildet, arbeitet man dagegen nach Claus und Cramer[2]), so ist es, um die Bildung von Dinitrochinolin und Harz möglichst zu vermeiden, unbedingt erforderlich, das Nitrierungsgemisch lange und stark abzukühlen und auch das Eintragen des Chinolinsulfates langsam vorzunehmen.

Man erhält so nach der Trennung der beiden entstandenen Nitrochinoline aus 100 gr Chinolin 65 gr ortho- und 55 gr ana-Nitrochinolin, d. h. 89% der theoretischen Ausbeute.

Bei allen diesen Prozessen fallen als unbequem und unvorteilhaft sofort die grossen Mengen Säure, deren hohe Concentration und die niedrige Temperatur, die z. B bei Claus und Cramer bis zu —20° beträgt, ins Auge.

---

[1]) Journal pr. Ch. 77. S. 473 [1908].

[2]) Ber. 18. S. 1243 [1885].

Meine Versuche waren infolgedessen darauf gerichtet, eine einfachere und bessere Ausbeuten liefernde Methode zu finden, und ich überzeugte mich auch bald, dass für die Nitrierung des Chinolins weder eine so tiefe Temperatur, noch auch so hoch concentrierte Säuren notwendig sind, wie sie bisher in Anwendung kamen. Die letzteren wirken nur nachteilig, indem sie zur Bildung von Dinitrochinolinen und harzigen Substanzen Veranlassung geben. Als Ausgangsprodukt benutzte ich mit gutem Erfolg statt Chinolinsulfat Chinolinnitrat. Das Verfahren, das sich schliesslich aus meinen zahlreichen Versuchen als das beste ergab, ist folgendes:

Zu 100 gr Chinolin, die sich in einer mit Eis gekühlten Porzellanschale befinden, wird mittelst eines Tropftrichters allmählich und unter beständigem Umrühren die berechnete Menge rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.48 zufliessen gelassen, wobei sich das Nitrat sogleich in fester Form abscheidet. Die schliesslich ganz erstarrte Masse wird zerkleinert und portionsweise in ein Gemisch von 500 gr rauchender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.48 und 500 gr conc. Schwefelsäure eingetragen. Nach einiger Zeit vollzieht sich die Nitrierung unter Aufsieden der ganzen Flüssigkeit. Wenn die Hauptreaktion vorüber ist, wird das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf erkalten gelassen. Bei Anwendung von weniger Salpeter- und Schwefelsäure als oben angegeben, wird die Ausbeute an Nitrochinolin verringert.

Die Neutralisation der Säuren wurde mit Natronlauge bewirkt. Durch Zugabe von Eis ist dabei Sorge zu tragen, dass die Lösung durch die grosse Neutralisationswärme nicht ins Sieden kommt. Die Zugabe von Natronlauge wird so lange fortgesetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert, dann lässt man völlig erkalten und fällt nun erst das nitrierte Chinolin aus. In dieser Weise verhindert man, dass die Nitrochinoline in geschmolzenem Zustande ausfallen und später zu Klumpen erstarren und erhält sofort ein pulverförmiges schwach gelbes Produkt, welches abfiltriert und mit kaltem Wasser wiederholt ausgewaschen wird. Die Ausbeute

ist bei dieser Art des Arbeitens, wenn man alle angegebenen Bedingungen einhält, fast quantitativ. Bei allen meinen Versuchen habe ich ausschliesslich ana- und o-Nitrochinolin erhalten, total frei von Dinitrochinolinen und Harz.

Für die Trennung der Nitrochinoline benutzte man bisher eine von Claus und Cramer angegebene Methode, welche sich darauf gründet, dass das salpetersaure Salz des ana-Nitrochinolins in kaltem Wasser schwerer löslich ist, als das des ortho-Nitrochinolins. Ein Uebelstand dieses Prozesses besteht aber darin, dass man auf diese Weise nur das ana-Nitrochinolin rein erhält, während das o-Nitrochinolin stets noch ana-Produkt enthält, das durch Umkrystallisieren nicht zu entfernen ist. Schon am Anfang meiner Arbeit bemerkte ich, dass ana-Nitrochinolin flüchtig ist, und versuchte deshalb, ob die zwei Basen durch Wasserdampfdestillation zu trennen wären. In der Tat ist dies der Fall. Ana-Nitrochinolin ist, wenn auch nicht leicht, mit Wasserdampf flüchtig, o-Nitrochinolin nicht. Diese Trennung eignet sich allerdings für grössere Mengen Nitroprodukt nicht, weil sie viel zu langsam vor sich geht; um aber in kleinerem Massstabe o-Nitrochinolin von geringen Mengen ana-Nitrochinolin zu befreien, wie im obigen Fall, habe ich sie stets mit vorzüglichen Resultaten angewendet, indem dabei eine völlige Reingewinnung beider Verbindungen erfolgt.

Der ganze Trennungsprozess gestaltet sich wie folgt. Das Nitrochinolingemisch wird in der fünfzehnfachen Gewichtsmenge verdünnter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.12 bei einer Temperatur von circa 60° gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das salpetersaure Salz des ana-Nitrochinolins aus. Dieses wird abfiltriert und bei circa 60° mit so viel verdünnter Salpetersäure versetzt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Hierauf wird mit Natronlauge neutralisiert und die Flüssigkeit erkalten gelassen. Es scheidet sich dann das ana-Nitrochinolin völlig rein in weissen, seidenglänzenden Nadeln aus. Das Filtrat des ana-Nitrochinolins wird mit Lauge neutralisiert, das so erhaltene o-Nitrochinolin mit den noch vorhandenen Resten von ana-Nitrochinolin mit Wasserdampf destilliert und die

Wasserdampfdestillation solange fortgesetzt, bis eine Probe mit Pikrinsäure keinen gelben Niederschlag von pikrinsaurem ana-Nitrochinolin mehr gibt.

Ana-Nitrochinolin.

Dasselbe bildet sich, wie oben angegeben, durch direkte Nitrierung des Chinolins. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser, sublimierbar und mit Wasserdampf flüchtig. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, die sich wie ein Filz zusammenpressen lassen. Schmp. 72°. Mit Natronlauge erhitzt, zersetzt es sich. Kaliumpermanganat oxydiert es in neutraler Lösung in der Hauptsache zu Chinolinsäure. In saurer Lösung wird es verbrannt. 0,1448 gr Substanz gaben 0,3334 gr CO_2 uud 0,0540 gr H_2O.

0,1490 gr Substanz lieferten 22.8 ccm Stickstoff bei 716 mm und 20°.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2$
C = 62.79%	C = 62.06%
H = 4.14 »	H = 3.44 »
N = 16 09 »	N = 16.09 »

Das noch nicht beschriebene Pikrat fällt in hellgelben Flocken aus, wenn man die wässerige oder alkoholische Lösung der Base mit Pikrinsäure versetzt. Es ist in Alkohol und Wasser schwer löslich, sehr schwer in Aether. Aus heissem Alkohol krystallisiert es in goldgelben Nadeln, die bei 212° sehmelzen. Mit Natronlauge gibt es pikrinsaures Natrium und die freie Base.

0,1452 gr Substanz gaben 23.2 ccm Stickstoff bei 718 mm und 20°.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9N_5O_9$
N = 17.24%	N = 17.41%

Das ebenfalls noch nicht beschriebene Platinsalz bildet sich, wenn man eine salzsaure Lösung von ana-Nitrochinolin mit Platinchlorid versetzt. Es krystallisiert aus heissem Wasser in roten, glänzenden, dicken Prismen, die sich bei 293° unter Gasentwicklung zersetzen. In Alkohol ist es schwer löslich, fast unlöslich in Aether.

Eine Platinbestimmung ergab bei Anwendung von 0.1642 gr Substanz 0,0407 gr Pt.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O_4PtCl_6$
Pt = 24.8%	Pt = 25.7%

Ortho-Nitrochinolin bildet sich immer gemeinsam mit ana-Nitrochinolin beim Nitrieren des Chinolins. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in weissen, feinen Nadeln vom Schmp. 89°. Durch Natronlauge wird es beim Erhitzen zersetzt. Mit Wasserdampf ist es im Gegensatz zum ana-Nitrochinolin nicht flüchtig. Kaliumpermanganat oxydiert es grösstenteils zu Chinolinsäure.

0,1458 gr Substanz gaben 0,3336 gr CO_2 und 0,0566 gr H_2O

0,0986 gr Substanz lieferten 15,00 ccm Stickstoff bei 717 mm und 21°.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2$
C = 62.4 %	C = 62.06%
H = 4.31 »	H = 3.44 »
N = 16.30 »	N = 16.09 »

Das Pikrat ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in dicken, tiefgelben Nadeln vom Schmp. 161°.

0,1222 gr Substanz gaben 18.5 ccm Stickstoff bei 717 mm und 20°.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9N_5O_9$
N = 17.04%	N = 17.41%

Das Platinsalz fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, wird es in kleinen gelben Prismen erhalten, die bei 242° unter Gasentwicklung sich zersetzen. In Alkohol ist es fast unlöslich.

Eine Platinbestimmung ergab bei Anwendung von 0,1430 gr Substanz 0, 3562 gr Platin.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6N_2O_2HCl)_2PtCl_4$
Pt = 24.90%	Pt = 25.72%

Um auch das para-Nitrochinolin kennen zu lernen, das bis jetzt nur auf synthetischem Wege erhalten worden ist, stellte ich dasselbe nach Knueppel[1]) dar. Nach dieser Methode wird ein Gemisch von 116 gr Arsensäure, 220 gr conc. Schwefelsäure, 240 gr Glycerin und 112 gr para-Nitroanilin am Rückflusskühler erhitzt. Nach beendigter Reaktion verdünnt man mit Wasser, lässt etwas stehen und fällt, nachdem man die Verunreinigungen abfiltriert hat, mit Natronlauge. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und wiederholt mit Tierkohle gekocht. Trotzdem erhielt ich nach dem Wiederabscheiden der Base mit NH_3 dieselbe nicht völlig farblos. Schmp. 142°.

Das Pikrat, das noch nicht beschrieben ist, bildet sich, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit einer conc. Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es krystallisiert aus warmem Alkohol in intensiv gelben, dicken Nadeln vom Schmp. 215°. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich.

[1]) Ber. 29. S. 705 [1896].

II. Oxydation der Nitrochinoline.

Durch die Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp[1]) sowie von Skraup[2]) ist festgestellt, dass Chinolin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässeriger bezw. alkalischer Lösung unter Sprengung des Benzolringes die als Chinolinsäure bezeichnete αβ-Pyridindicarbonsäure gibt. In analoger Weise werden unter gleichen Bedingungen auch die sonstigen Substitutionsprodukte des Chinolins oxydiert, welche die Substituenten im Benzolkern enthalten, während Substitutionsprodukte, bei denen die Substituenten im Pyridinkern oder in beiden Kernen sich befinden, je nach der Natur und Stellung der Substituenten teils Pyridin-, teils Benzolringspaltung erleiden und in manchen Fällen auch ganz verbrannt werden. Eine Oxydation von Nitrochinolinen mit Permanganat (ana- und ortho-Nitrochinolin) ist zuerst von Claus und Cramer[3]) ausgeführt worden. Der Regel gemäss entstand dabei Chinolinsäure. Claus und Cramer machen aber über die Oxydation und über die Ausbeute an Chinolinsäure keine näheren Angaben. Da es nun, wie im vorigen Kapitel gezeigt worden ist, keine Schwierigkeiten macht, ortho- und ana-Nitrochinolin in grösserer Menge zu erhalten, versuchte ich, ob sich die Oxydation dieser Nitrochinoline mit Permanganat vielleicht zu einer vorteilhaften Gewinnung der Chinolinsäure würde ausbilden lassen, die bis jetzt nur nach dem Verfahren von Philips und Gräbe[4]) aus reinem aschefreien und in dieser Form schwer zugänglichem und verhältnismässig teuerem Alizarinindigoblau in guter Ausbeute zu erhalten ist. Nach

[1]) Ann. Ch. Ph. 204. S. 117 [1880].

[2]) Monatshefte II. S. 149 [1881].

[3]) Ber. 18. 1243 [1885].

[4]) Philips, Ann. Ch. Ph. 288. S. 254 [1895].

zahlreichen Versuchen gelang es mir in der Tat, die Oxydation des ana- und ortho-Nitrochinolins mittelst Kaliumpermanganat so auszugestalten, dass ich ohne Schwierigkeiten eine Ausbeute von 65% der Theorie an Chinolinsäure erhalten konnte. Im folgenden gebe ich eine Beschreibung dieses Verfahrens.

In einem weithalsigen Rundkolben, der mit Rührer und Kühler versehen ist, wird das Nitrochinolingemisch (25 gr) in Wasser suspendiert und bis zu einer Temperatur von 80° erhitzt, wobei Schmelzen eintritt. Es wird nun mittelst eines Tropftrichters so lange eine concentrierte Lösung von Kaliumpermanganat (140 gr) zufliessen gelassen, bis bei weiterem Erhitzen keine Entfärbung mehr stattfindet. Die Lösung wird noch eine halbe Stunde gelinde erhitzt, der Braunstein absitzen gelassen und nach ein paar Stunden abfiltriert. Man wäscht dann den Rückstand mit kochendem Wasser wiederholt aus, gibt zu den eingeengten Laugen verdünnte Schwefelsäure[1]) bis nahezu zur Sättigung zu und dampft die Lösung unter wiederholter Entfernung des gebildeten Kaliumsulfats bis zur dünnen Syrupsconsistenz ein. Die so erhaltene Lösung wird mit Eis gekühlt und mit Schwefelsäure (1 : 1) unter beständigem Umrühren gefällt. Nach einiger Zeit (am besten lässt man über Nacht stehen) scheidet sich die gebildete Chinolinsäure in braunen Krystallen ab, die aus heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden. Die so erhaltene Chinolinsäure wird noch einmal in Wasser gelöst und unter Zugabe von Tierkohle längere Zeit gekocht. Man bekommt in dieser Weise eine gelbliche Krystallmasse, die ausschliesslich aus Chinolinsäure besteht. Die Ausbeute stieg bis auf 65% der Theorie. Es wurden auch Oxydationen der Nitrochinoline bei Anwesenheit von Kaliumkarbonat ausgeführt, jedoch war dabei die Ausbeute an Chinolinsäure nicht besser.

---

[1]) Am Anfang meiner Versuche neutralisierte ich mit Salzsäure, dampfte zur Trockne ein und extrahierte die Chinolinsäure mit Alkohol. Neben Chinolinsäure erhielt ich aber so oft harzige Bestandteile, die die Ausbeute stark beeinflussten. Aus diesem Grunde verliess ich dieses Verfahren.

Chinolinsäure ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Benzol. Was den Schmelzpunkt anbetrifft, so fand ich ihn den Angaben von Skraup entsprechend. Sie sintert unter Braunfärbung und merklicher Gasentwicklung bei 195°, wird dann gegen 200° fest und schmilzt bei 231°.

0,1652 gr Substanz gaben 0,3040 gr CO_2 und 0,0477 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C = 50.01%	C = 50.24%
H = 3.20 »	H = 2.99 »

Sehr interessante Produkte bilden sich, wenn man die Nitrochinoline in saurer Lösung mit so viel Kaliumpermanganat oxydiert, als die Bildung von Chinolinsäure erfordern würde. Die Oxydation erfolgt in diesem Falle schon in der Kälte. In der vom Braunstein abfiltrierten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit tiefblau gefärbte Flocken aus, die wenig löslich in Wasser sind und sich in Alkohol mit roter Farbe, in Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe lösen. Wenn man das blaue Produkt mit Pyridin fractioniert löst, so gelingt es, zwei Körper zu bekommen, von denen der eine intensiv blau, der andere intensiv rot gefärbt ist. Vergeblich versuchte ich, sie krystallisiert zu erhalten; dann ist auch die Ausbeute sehr gering, so dass ich die weitere Untersuchung dieser Körper aufgeben musste.

III. Amidochinoline.

Zur Darstellung von Amidoverbindungen des Chinolins aus Nitroverbindungen wurden bis jetzt zwei Reduktionsverfahren angewendet. Claus und Cramer[1]) reduzierten mit Zinnchlorür und auch mit Zinn und Salzsäure, Claus und Setzer[2]) mit Eisenpulver und Salzsäure. Nach Angaben dieser Chemiker erhält man auf die genannte Weise Ausbeuten von 60—70% der Theorie.

Ich begann meine Versuche mit o-Nitrochinolin. Nach verschiedenen Vorversuchen wählte ich das Zinnchlorür-Reduktions-Verfahren. Die Anwendung von Zinn und Salzsäure ist für diese Reduktion überhaupt nicht geeignet, da hiebei die Reduktion, wie später gezeigt wird, weitergeht und Hydroamidochinoline entstehen. Die Reduktion mit Eisenpulver war viel zu umständlich und ergab eine Ausbeute, die nie 50—60% der Theorie überschritt.

Ich löste o-Nitrochinolin in conc. Salzsäure und liess diese Lösung zu einer solchen von Zinnchlorür in Salzsäure[3]) langsam und unter Umschütteln zufliessen. Bis der Prozess beendigt ist, erwärmt man auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der, wie ich später erkannte, ein Zinndoppelsalz des ortho-Amidochinolins ist. Wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so färbt sich dieselbe intensiv gelbrot. Beim Erwärmen gehen die Krystalle in Lösung und beim Erkalten scheiden sich rote, dicke Prismen ab, die ein basisches Zinndoppelsalz darstellen. Die Zersetzung der Zinndoppelsalze mit H_2S ist nicht vorteilhaft. Erstens sind die Zinndoppelsalze schwer löslich und zweitens erhält man schlechte Ausbeuten an Amido-

[1]) Ber. 18. 1243 [1885].
[2]) Journ. pr. Ch. 53. 399 [1896].
[3]) Etwas mehr als die berechnete Menge.

chinolin. Viel bessere Resultate liefert, da das ortho-Amidochinolin flüchtig ist, die Wasserdampfdestillation. Die Salzsäure-Lösung wird mit conc. Natronlauge[1]) übersättigt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Wenn die Vorlage gut gekühlt ist, so erhält man die freie Base sogleich in schönen, glänzenden Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 70°. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie. Ortho-Amidochinolin ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. Mit Kaliumpermanganat gibt es neben anderen Oxydationsprodukten Chinolinsäure Zinn und Salzsäure reduziert es zu Tetrahydroamidochinolin. Löst man eine Probe in verdünnter Schwefelsäure und fügt hierzu ein paar Tropfen Kaliumbichromat, so entsteht ein intensiv roter Niederschlag. Mit Wasserdampf ist es, wie schon erwähnt, flüchtig.

0,1522 gr Substanz gaben 0,4154 gr CO_2 und 0,0846 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9N_2H_8$
C = 74.36%	C = 75.00%
H = 6.18 »	H = 5.55 »

Acet-o-Amidochinolin wurde von Claus und Setzer[2]) durch Zufügen von Essigsäureanhydrid zu einer Lösung der Base in Benzol und Verdunstenlassen dieser Lösung erhalten. Im Gegensatz zu den Angaben von Claus und Setzer gab mir auch die Acetylierung in Eisessig mit Essigsäureanhydrid in der Hitze gute Resultate. Die Base wird in Eisessig gelöst, wobei rote Färbung infolge Bildung des basisch essigsauren Salzes eintritt. Zu dieser Lösung wird etwas mehr als die berechnete Menge Essigsäureanhydrid zugegeben und am Rückflusskühler ½ Stunde erhitzt. Die erkaltete, farblose Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Acetylverbindung in weissen Flocken aus. Aus Alkohol krystallisiert sie in schönen, seidenglänzenden, langen Nadeln, die den von Claus und Setzer angegebenen Schmelzpunkt 103° haben. Sie ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Wasser. Beim Erhitzen sublimiert sie unzersetzt.

[1]) Möglichst karbonatfrei.

[2]) Journ. pr. Ch. 53 S. 403 [1896].

Benzoyl-o-Amidochinolin.

Diese noch nicht bekannte Verbindung bereitete ich wie folgt. Die Base wird in Aether (über Natrium destilliert) gelöst und zu dieser Lösung allmählich und unter fleissigem Schütteln Benzoylchlorid und die nötige Menge Natronlauge zugesetzt. Beim Zugeben des Benzoylchlorids bildet sich, so lange kein überschüssiges Alkali vorhanden ist, ein intensiv gelber Niederschlag von einfach salzsaurem o-Amidochinolin, der beim weiteren Zugeben von Natronlauge verschwindet. Wenn die Reaktion beendet ist und die Lösung nicht mehr nach Benzoylchlorid riecht, wird der Aether abdestilliert und das Benzoylprodukt mit Alkohol aufgenommen. Zu der alkoholischen Lösung wird so viel Wasser zugesetzt, bis eben eine Trübung entsteht und dann erhitzt. Es scheidet sich dann beim Erkalten das Benzoylprodukt in farblosen, feinen Prismen vom Schmelzpunkt 84° ab.

0,0914 gr Substanz gaben 0,2583 gr CO_2 und 0,0423 gr H_2O.

0,1336 gr Substanz gaben 13,4 ccm Stickstoff bei 720 mm und 18°.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O$
C = 77.02%	C = 77.42%
H = 5.14 »	H = 4.83 »
N = 10.98 »	N = 11.28 »

Ana-Amidochinolin.

Die Reduktion des ana-Nitrochinolins zu der entsprechenden Amidoverbindung bereitete mir ziemliche Schwierigkeiten. Nach den oben genannten Methoden bekam ich trotz sorgfältiger Arbeit sehr schlechte Ausbeuten, sodass ich nach einer vorteilhafteren Methode suchte. Ich fand eine solche in der Reduktion mit Schwefelammonium, die mir fast quantitative Ausbeuten an ana Aminochinolin lieferte Der ganze Prozess gestaltet sich wie folgt.

Ana-Nitrochinolin wird in der genügenden Menge Alkohol gelöst, das gleiche Volumen conc. Ammoniak zugegeben und ein Strom von H_2S eine halbe Stunde lang eingeleitet. Dabei färbt sich die Flüssigkeit unter bedeutender Wärmeerhöhung

rot. Das Reaktionsprodukt wird jetzt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine halbe Stunde erwärmt, abkühlen gelassen und wiederum Schwefelwasserstoff eingeleitet. Gewöhnlich ist der Prozess nach zweimaliger Wiederholung der Operation beendet.

Die so erhaltene Lösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Unter Schwefelausscheidung färbt sich die Flüssigkeit intensiv rot infolge der Bildung des basisch-salzsauren ana-Amidochinolins. Der Schwefel wird abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Hälfte eingedampft. Dann wird etwas Wasser zugegeben und unter Eiskühlung vorsichtig mit Natronlauge die Base gefällt, wobei peinlich dafür zu sorgen ist, dass durch die Neutralisationswärme die Lösung sich nicht erwärmt. Man erhält so ein gleichmässiges, schwach gelb gefärbtes Produkt, das ausschliesslich aus ana-Amidochinolin besteht. Aus Aether oder Alkohol umkrystallisiert, besitzt es den konstanten Schmelzpunkt 111°.

Ana-Amidochinolin ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Durch Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd wird es, wie die Orthoverbindung, schon bei mässiger Temperatur oxydiert. In der Hauptsache bildet sich Chinolinsäure, daneben entstehen aber beträchtliche Mengen harziger Produkte. Schon durch Spuren von Säuredämpfen färbt es sich rot, indem die betreffenden basischen Salze entstehen.

Acet-ana-Amidochinolin.

Diese wie die entsprechende o-Verbindung schon von Claus und Setzer[1]) beschriebene Substanz erhielt ich durch Lösen der Base in Eisessig, Zugeben der nötigen Menge Essigsäureanhydrid und Kochen der Lösung. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisiert, wobei die Acetylverbindung in weissen Flocken sich ausscheidet. Man krystallisiert sie aus Alkohol oder Benzol um. Sie wird dann in schönen, glänzenden Nadeln erhalten, die den von Claus und Setzer angegebenen Schmelzpunkt 178° besitzen.

[1]) Journ. pr. Ch. 53. S. 410 [1896].

Benzoyl-ana-Amidochinolin.

Zu dieser noch nicht beschriebenen Verbindung gelangt man in analoger Weise wie zu der entsprechenden ortho-Verbindung. Nur ist hier zu bemerken, dass das ana-Amidochinolin widerstandsfähiger gegen Benzoylchlorid ist, als die ortho-Verbindung. Es krystallisiert aus Alkohol in schönen, glänzenden, kleinen Prismen, die den Schmelzpunkt 174° besitzen.

0,1106 gr Substanz gaben 0,3135 gr CO_2 und 0,0513 gr H_2O.

0,1323 gr Substanz gaben 13,6 ccm Stickstoff bei 718 mm und 20°.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O$
C = 77.30%	C = 77.42%
H = 5.15 »	H = 4.83 »
N = 11.09 »	N = 11.28 »

IV. Salze der Amidochinoline.

Ueber Salze der Amidochinoline ist bisher wenig bekannt geworden. Claus und Setzer[1]) erwähnen in ihrer Arbeit über ortho- und ana-Amidochinolin die intensive Färbung der Salze des o-Amidochinolins. Knueppel[2]) hat verschiedene Salze des para-Amidochinolins beschrieben.

Um die vorhandenen Lücken etwas auszufüllen, habe ich das Studium der Salze der Amidochinoline in meine Arbeit einbezogen. Vorzugsweise beschäftigte ich mich mit den salzsauren Salzen, die besonders charakteristisch sind.

Uebergiesst man reines ana-Amidochinolin mit verdünnter Salzsäure, so geht dasselbe mit intensiv roter Farbe in Lösung. Als ich eine solche Lösung bis zur dünnen Syrupsconsistenz eindampfte und dann erkalten liess, beobachtete ich, dass zweierlei Formen von Krystallen sich ausgeschieden hatten.

Am Rand der Schale waren kleine, intensiv rote Nadeln, während am Boden dicke, weisse Prismen sich befanden. Eine Analyse der ersteren ergab, dass ein Molekül Salzsäure in das ana-Amidochinolin eingetreten war. Verschiedene Analysen der weissen Krystalle gaben mir keine sicheren Resultate, was auf Unbeständigkeit dieses Salzes zurückzuführen ist. Ich verfuhr deshalb auf andere Weise, um sie rein zu erhalten.

Ich löste ana-Amidochinolin in ganz trockenem Aether und leitete hierauf langsam reines, trockenes Salzsäuregas ein. Am Anfang bildete sich ein roter Niederschlag, der beim weiteren Einleiten sich ganz entfärbte. Ich filtrierte ab, wusch den Niederschlag mit absolutem Aether aus und unterwarf ihn sofort der Analyse. Ich erhielt diesmal Zahlen, die die Anwesenheit von zwei Molekülen Salzsäure anzeigten.

---

[1]) Journ. pr. Ch. 53. S. 400 [1896.]
[2]) Ann. Ch. Ph. 310. S. 75. [1900].

Zu analogen Resultaten gelangte ich, als ich ortho- und para-Amidochinolin unter den angegebenen, verschiedenen Bedingungen mit Salzsäure behandelte. Aus dem Gesagten geht also hervor, dass die Amidochinoline zwei Reihen von Salzen bilden: Mono- und Di-Salze. Das einfach salzsaure ana-Amidochinolin bereitete ich in folgender Weise: Ich löste eine gewogene Menge von ana-Amidochinolin in Alkohol; zu dieser Lösung liess ich so viel von einer normalen Salzsäure-Lösung zufliessen, als notwendig war, das Mono-Salz zu bilden und dampfte dann zur Hälfte ein. Beim Erkalten schieden sich kleine, rote Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 155° besassen. Sie waren in Alkohol und Wasser leicht löslich.

0,1222 gr Substanz gaben 0,0958 gr AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2.HCl$
Cl = 19.31%	Cl = 19.62%

Das Di-Salz erhielt ich, wie ich schon oben angegeben habe, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base. Ein anderer Weg besteht darin, dass man eine Lösung von ana-Amidochinolin in überschüssiger conc. Salzsäure bis zur Syrupskonsistenz eindampft. So erhält man weisse, lange, derbe Nadeln, die in Alkohol schwer, in Wasser infolge Zersetzung mit roter Farbe leicht löslich sind. Sie sind wenig beständig. Beim Liegen an der Luft oder unter dem Einfluss von Wasser zersetzen sie sich, indem sie ein Molekül Salzsäure abgeben. Ebenso erfolgt Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure beim Erhitzen.

0,1552 gr Substanz gaben 0,2036 gr AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2.2HCl$
Cl = 32.23%	Cl = 32.62%

Die salzsauren Salze der isomeren Verbindungen, die man in derselben Weise erhalten kann, zeigen ein ganz ähnliches Verhalten.

Das einfach salzsaure o-Amidochinolin krystallisiert aus Alkohol in gelb gefärbten Nadeln, die bei 195° schmelzen.

0,2240 gr Substanz gaben 0,1759 gr AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2.HCl$
Cl = 19.38%	Cl = 19.62%

Das Di-Salz bildet lange, weisse Nadeln.

0,2276 gr Substanz gaben 0,2868 gr AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2.2HCl$
$Cl = 31.1\%$	$Cl = 32.62\%$

Das mono-salzsäure para-Amidochinolin krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 108° schmelzen.

Das Di-Salz krystallisiert in weissen Nadeln, die in Alkohol unlöslich sind.

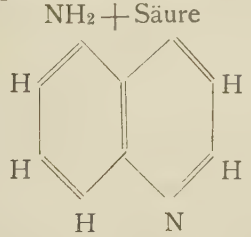
Ausser den salzsauren Salzen habe ich noch andere Salze dargestellt, so z. B. das salpetersaure Salz des o-Amidochinolins. Es bildet gelb gefärbte Nadeln, die bei 131° schmelzen. Conc. Salpetersäure führt es in das farblose Salz über; das weinsaure o-Amidochinolin bildet ebenfalls kleine gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmelzpunkt 121°.

Ueberall fand ich bestätigt, dass die Mono-Salze der Amidochinoline rot bis gelb gefärbt sind, die Di-Salze dagegen farblos.

Im Anschluss hieran stellte ich einige Versuche an, um die Ursache dieser Erscheinung kennen zu lernen. Ich bereitete zu diesem Zwecke die Methyl- und Benzoylverbindungen des ana- und ortho-Amidochinolins und stellte aus diesen durch Einleiten in die ätherische Lösung derselben salzsaure Salze dar.

Dabei erhielt ich farblose Salze.

Hieraus ersieht man, dass die Färbung an das Vorhandensein einer nicht substituierten Amidogruppe gebunden ist. Dagegen kann man daraus noch nicht schliessen, dass in den Mono-Salzen die Säure dem Chinolin-Stickstoff angegliedert ist. Letzteres scheint jedoch daraus gefolgert werden zu müssen, dass Di-Salze farblos sind. Denn man sieht nicht ein, warum ein gefärbtes Monosalz der Konstitution:



durch das Hinzutreten von Säure an den Chinolinstickstoff farblos werden soll.

V. Tetrahydro-Amidochinoline.

Wie schon in einem vorigen Kapitel angegeben ist, entstehen aus Nitrochinolinen durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure die entsprechenden Amidochinoline.

Wenn man bei dieser Reaktion statt Zinnchlorür metallisches Zinn und Salzsäure verwendet, so geht der Hydrierungsprozess weiter und es entstehen Tetrahydroamidochinoline, die bisher nicht dargestellt wurden. Zum Tetrahydro-o-Amidochinolin gelangte ich in folgender Weise:

Zu der salzsauren Lösung des o-Nitrochinolins gab ich unter andauerndem Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich granuliertes Zinn hinzu. Der Prozess verläuft am Anfang wie gewöhnlich und alsbald scheiden sich die Zinndoppelsalze des Amidochinolins aus. Gibt man nun aber weitere Mengen Zinn hinzu, so gehen die Zinndoppelsalze allmählich wieder in Lösung und unter Grünwerden wird die Flüssigkeit schliesslich völlig klar. Zu Beginn meiner Versuche fällte ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und versuchte, nach dem Uebersättigen des Filtrates mit Natronlauge, die Base mittelst Wasserdampf überzutreiben. Ich bemerkte jedoch sehr bald, dass dieselbe leicht zersetzbar ist, da sich die alkalische Flüssigkeit binnen kurzer Zeit rot färbte. Ich suchte deshalb nach einem Verfahren, das eine schnellere Isolierung der gebildeten Base erlaubte und verfuhr schliesslich so, dass ich die ursprüngliche salzsaure Lösung mit Natronlauge übersättigte und daraus die freie Base mit warmem Aether extrahierte. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhielt ich ein farbloses Oel, welches sehr leicht oxydierbar war. Beim Liegen an der Luft oder bei Zugabe von ein paar Tropfen Wasserstoffsuperoxyd oder Ferrichlorid wird es sofort intensiv rot.

Da die Base selbst für eine weitere Untersuchung wegen ihrer leichten Veränderlichkeit nicht recht geeignet war, bereitete ich die Benzoylverbindung derselben.

Ich löste die Base in trockenem Aether und gab zu dieser Lösung allmählich und unter Zugabe von Natronlauge Benzoylchlorid hinzu. Nach tüchtigem Umschütteln und längerem Stehen bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid, wurde die Aetherschicht von der Natronlauge abgehoben und der Aether abdestilliert. Hierbei hinterblieb ein Oel, das bald zu einer schwach gelb gefärbten, wachsähnlichen Masse erstarrte. Aus Petroläther umkrystallisiert, gab diese Substanz grosse, farblose, mit einander verwachsene Prismen, die den konstanten Schmelzpunkt 46° besassen und sich in Säuren unlöslich erwiesen.

Der letzteren Eigenschaft wegen sollte man die Substanz für das Dibenzoylprodukt des o-Amido-Tetrahydrochinolins halten. Ich kann aber die Richtigkeit dieser Auffassung nicht durch stimmende Analysen erhärten.

0,1476 gr Substanz gaben 0,4250 gr CO_2 und 0,0766 gr H_2O.

0,1714 gr Substanz gaben 17,3 ccm Stickstoff bei 721 mm und 20°.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O$	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O_2$
C = 78.53%	C = 76.19%	C = 77.52%
H = 5.76 »	H = 6.34 »	H = 5.61 »
N = 10.90 »	N = 11.11 »	N = 7.86 »

Eine weitere Stickstoffanalyse ergab N = 10.42%.

Die C- und H-Bestimmung konnte ich nicht wiederholen.